

Аверьянов Денис Николаевич

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ И
ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОДНО- И
ДВУХАТОМНЫМИ СПИРТАМИ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

02.00.06 – Высокмолекулярные соединения

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Казань – 2009

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Самуилов Яков Дмитриевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Михеев Виталий Васильевич

кандидат химических наук, доцент
Соловьева Светлана Евгеньевна

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии
наук Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

Защита состоится «1» июня 2009 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан «27» мая 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000558207

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одной из приоритетных задач современного этапа развития нашей страны является его химизация. Среди различных химических продуктов важное место занимают сложные эфиры и полиэфиры, которые находят применение в самых различных областях. В частности ненасыщенные сложные олигоэфиры используют для получения конструкционных деталей; олигоэфиры получаемые на основе алифатических диолов и дикарбоновых кислот широко применяют для получения полиуретанов. Сложные эфиры моно- и дикарбоновых кислот являются наиболее распространенными пластификаторами многих полимерных материалов: мировой объем их производства составляет более 5 млн. тонн. Россия пока не обеспечивает себя сложными полиэфирами: доля импорта в этом виде продукции составляет 92 %. В этой связи дальнейшее совершенствование получения сложных эфиров и полиэфиров, направленное на увеличение их производств является важной и актуальной проблемой. В условиях постоянного роста цен на энергоресурсы, заставляют химические производства искать пути энергосбережения. Одним из интенсивно развиваемых в этом направлении подходов стало использование для стимуляции реакций микроволнового излучения. Отсутствие теплоносителя, равномерность прогрева реакционной массы по всему объему, безинерционность нагрева, возможность проведения реакции без растворителя, заметное сокращение времени реакции – таковы важнейшие достоинства использования микроволнового излучения в химии. В настоящее время описано успешное использование микроволнового излучения для проведения многих реакций. Однако в области этерификации и полиэтерификации пока существуют единичные работы, которые носят противоречивый характер.

Основной целью настоящей работы являлось изучение возможности интенсификации реакций этерификации и полиэтерификации дикарбоновых кислот одно- и двухатомными спиртами под действием микроволнового излучения.

Научная новизна. Показано, что этерификация дикарбоновых кислот одно- и двухатомными спиртами в отсутствии катализаторов под действием микроволнового излучения приводит к получению сложных эфиров с более высоким выходом за меньшее время по сравнению с термическими реакциями. Более быстрое протекание реакций этерификации карбоновых кислот не связано с их превращением в ангидриды, а обуславливается нетермическим эффектом микроволнового облучения.

Микроволновое излучение в исследуемых превращениях не стимулирует развитие побочных превращений. Показано, что реакции этерификации как в термических условиях, так и в условиях микроволнового облучения протекают по одному и тому же механизму – $A_{AC}1$.

Практическая значимость. Использование микроволнового излучения в реакциях этерификации дикарбоновых кислот одно- и двухатомными спиртами позволяет в 3 раза сократить продолжительность процесса по сравнению с традиционным методом нагрева. Достижение высоких выходов сложных эфиров и

полиэфиров осуществляется в отсутствии катализаторов. Конверсия реакций составляет более 95 %, селективность близка к 100 %.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Межвузовской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Актуальные проблемы образования, науки и производства» (г. Нижнекамск, 2005); VIII Республиканской школе студентов и аспирантов «Жить в XXI веке» (г. Казань, 2008); Региональной научно-практической конференции «Современные проблемы химии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2007); XV, XVI Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008, 2009» (г. Москва); IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах - 2008»; Научных сессиях Казанского государственного технологического университета (2008, 2009 г.г.); 12 Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения» (г. Казань, 2008); 51-ой научной конференции Московского физико-технического института – Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» (г. Москва– Долгопрудный, 2008).

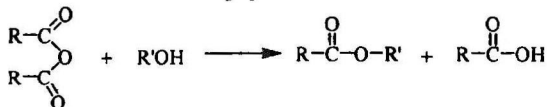
Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, 7 тезисов докладов на научных конференциях Всероссийского и Международного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 261 наименования. Общий объем диссертации составляет 160 страниц текста и включает 21 таблицу, 63 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Влияние микроволнового излучения на химическую структуру карбоновых кислот и спиртов

На предварительном этапе изучения воздействия микроволнового излучения (МВИ) на реакции этерификации карбоновых кислот спиртами, нами было исследовано влияние данного излучения на исходные соединения. Это связано с тем, что протекание основного процесса могло сопровождаться развитием ряда побочных направлений. При поглощении энергии МВИ карбоновые кислоты могли превращаться в ангидриды. Известно, что ангидриды кислот легко реагируют со спиртами с образованием сложных эфиров:



Если данные превращения действительно бы осуществлялись, то они позволяли объяснить ускорение реакций этерификации карбоновых кислот под воздействием МВИ без привлечения каких-либо других представлений.

При поглощении энергии МВИ спиртами, они могли дегидратироваться с образованием непредельных соединений, простых эфиров:



Приведенные превращения приводят к образованию соединений, которые являются малоактивными алкилирующими агентами. Важно было знать, действительно ли МВИ способно вызвать протекание этих побочных реакций. Поэтому мы исследовали его влияние на спирты (бензиловый, 2-этилгексанол, гептанол-1, дециловый) и дикарбоновые кислоты (янтарная, глутаровая, адипиновая, пробковая, азелаиновая, себациновая, фумаровая).

Оказалось, что в поле МВИ спирты, поглощают его энергию, вследствие чего они разогреваются. При этом происходит уменьшение массы образцов спиртов, помещенных в поле МВИ (рис.1).

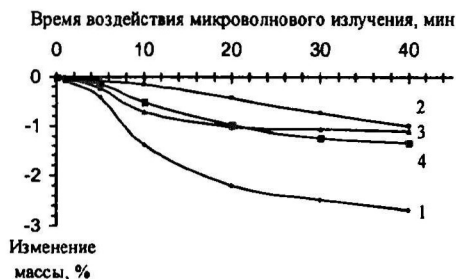


Рис.1. Изменение массы навесок спиртов (%) в зависимости от времени воздействия МВИ. Температура 180 °С. Мощность 100 Вт. Кривые соответствуют соединениям: 1 – бензиловый спирт; 2 – 2-этилгексанол; 3 – гептанол-1; 4 – дециловый спирт.

Эти потери могли быть вызваны либо удалением воды, образующейся вследствие протекания процессов

дегидратации спиртов, либо испарением самих спиртов. Сопоставление ИК-спектров исходных спиртов и после их выдержки в поле МВИ (рис. 2, 3) свидетельствует о полной их идентичности. Аналогичные спектры получены и для других исследованных спиртов. Выдержка образцов спиртов в поле МВИ не приводит к появлению новых полос поглощения, в частности, полосы при 1600 см^{-1} характерной для валентных колебаний углерод-углеродных двойных связей. Не появляется новых полос поглощения в области $1310 \div 1100$ и $1055 \div 870\text{ см}^{-1}$, где проявляются асимметричные и симметричные валентные колебания связей С-О-С.

Отметим, что облучение МВИ не влияло на показатели преломления образцов спиртов. Таким образом, изменение масс образцов спиртов (рис.1), помещенных в поле МВИ, по всей видимости, обусловлено только явлением испарения спиртов за счет их разогрева. Каких-либо химических превращений МВИ в спиртах не инициирует. Аналогичный эксперимент, проведенный с дикарбоновыми кислотами, показал, что под действием микроволнового излучения повышение температуры образцов и изменение их масс не наблюдается. ИК-спектры образцов карбоновых кислот до облучения МВИ и после облучения полностью совпадают (рис.4 и 5).

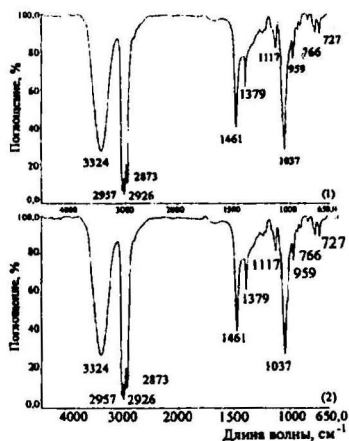


Рис.2. ИК-спектр 2-этилгексанола до (1) и после (2) облучения МВИ. Время воздействия излучения 40 минут. Мощность 100 Вт.

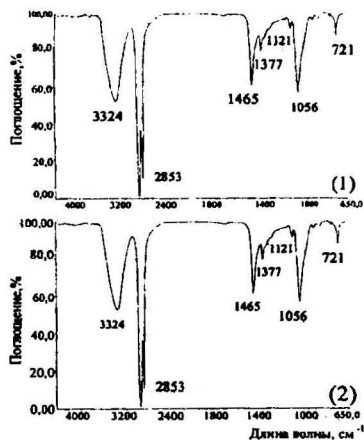


Рис.3. ИК-спектр децилового спирта до (1) и после (2) облучения МВИ. Время воздействия излучения 40 минут. Мощность 100 Вт.

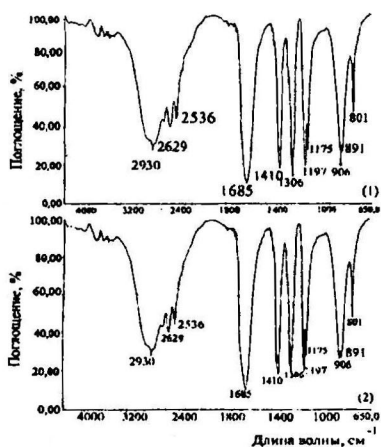


Рис.4. ИК-спектр янтарной кислоты до (1) и после (2) облучения МВИ. Время воздействия излучения 40 минут. Мощность 100 Вт.

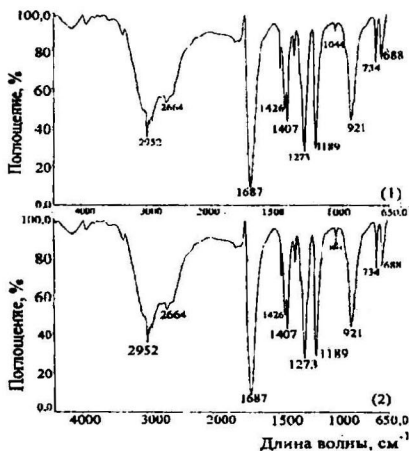


Рис.5. ИК-спектр адипиновой кислоты до (1) и после (2) облучения МВИ. Время воздействия излучения 40 минут. Мощность 100 Вт.

Аналогичные спектры получены и для других исследованных кислот. В ИК-спектрах образцов дикарбоновых кислот после облучения МВИ (рис.4 и 5) не появляются полосы поглощения при $1870 \pm 1770 \text{ см}^{-1}$ и при $1800 \pm 1720 \text{ см}^{-1}$,

которые являются характерными для валентных симметричных и асимметричных колебаний карбонильных групп в ангидридах алифатических карбоновых кислот. Исследованные образцы содержат лишь полосу поглощения в области $1685\pm 1687\text{ см}^{-1}$, которая относится к валентным колебаниям карбонильной группы в ассоциатах алифатических карбоновых кислот. Положение этой полосы сохраняется и после облучения. Приведенные данные указывают на то, что МВИ не приводит к образованию ангидридов карбоновых кислот из них. Эти данные позволяют исключить ангидридный путь этерификации карбоновых кислот спиртами в поле МВИ. Дополнительным указанием о неизменности химической структуры дикарбоновых кислот под действием МВИ служит то, что температуры плавления образцов до облучения и после облучения совпадают. Исследование образцов дикарбоновых кислот методом ДСК до и после воздействия МВИ показывает, что наблюдаемые спектры полностью совпадают (рис.6, 7). Полученные данные указывают на то, что каких-либо полиморфных изменений исследованные образцы дикарбоновых кислот в ходе воздействия МВИ не претерпевают.

И спирты, и карбоновые кислоты относятся к гидроксилсодержащим соединениям. С этой позиции можно было бы ожидать сходного их поведения при воздействии МВИ. Однако спирты и дикарбоновые кислоты различно ведут себя в поле МВИ: спирты поглощают его энергию, и температура образцов спирта при этом повышается; дикарбоновые кислоты остаются совершенно инертными к воздействию МВИ и температура образцов кислот в поле МВИ не повышается.

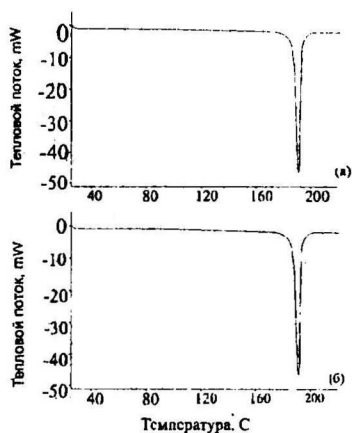


Рис.6. Кривые ДСК для образцов янтарной кислоты. а - Необлученный образец, б - образец, подвергнутый воздействию МВИ (40 мин., 100 Вт). Скорость нагрева – $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

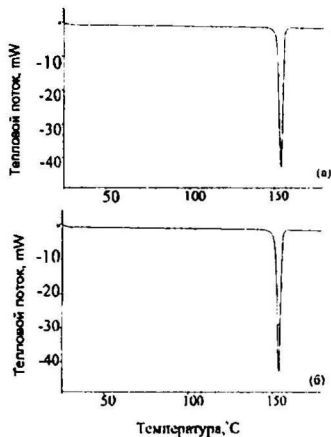


Рис.7. Кривые ДСК для образцов адипиновой кислоты. а - Необлученный образец, б - образец, подвергнутый воздействию МВИ (40 мин., 100 Вт). Скорость нагрева – $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Наблюдаемые различия в поведении спиртов и карбоновых кислот указывают на то, что поглощение энергии использованного в экспериментах МВИ, обусловлено, главным образом, наличием в исследуемых образцах неассоциированных гидроксильных групп. Имеющиеся данные указывают на то, что спирты в основном находятся в виде линейных ассоциатов. Подавляющую массу жидких спиртов составляют линейные димеры и тримеры. Таким образом, в жидких спиртах всегда находятся в значительном количестве свободные ОН-группы. Иная ситуация складывается с карбоновыми кислотами. Они во всех фазовых состояниях существуют в основном в виде циклических ассоциатов, которые образованы за счет водородной связи. Образование циклических ассоциатов приводит к исчезновению свободных гидроксильных групп. Полученные нами результаты указывают на то, что ассоциированные гидроксильные группы не поглощают энергию использованного микроволнового поля.

Синтез сложных эфиров на основе дикарбоновых кислот и одноатомных спиртов под действием микроволнового излучения

Для выяснения вопроса, возникновения нетермического эффекта в реакции этерификации карбоновых кислот спиртами, нами была изучена кинетика взаимодействия янтарной кислоты с бензиловым спиртом в термических условиях и в условиях использования МВИ. В ходе опытов экспериментально определялось изменение кислотного числа реакционных смесей (рис. 8). Использование микроволновой печи без вогнутых стенок при синтезе сложных эфиров на основе бензилового спирта, не позволяло фокусировать электромагнитную волну в одну точку, поэтому использовали мощность 800 Вт.

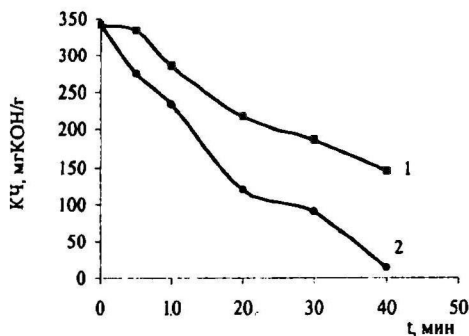


Рис.8. Изменение кислотного числа (КЧ) в реакции янтарной кислоты с бензиловым спиртом в термических условиях (1) и при облучении МВИ (2) от времени проведения реакции. Соотношение янтарной кислоты и бензилового спирта (моль) 1:2,2. Температура 180°C. Мощность 100 Вт.

Из рис.8 видно, что взаимодействие в термических условиях протекает заметно медленнее, чем при облучении МВИ.

Таким образом, в изученном превращении наблюдается специфический микроволновой эффект. Изучение этерификации широкого круга дикарбоновых кислот бензиловым спиртом показало, что независимо от природы использованных дикарбоновых кислот во всех случаях наблюдается быстрое уменьшение кислотного числа реакционных смесей. Примечательным является то, что высокий выход сложных эфиров был получен в отсутствии каких-либо катализаторов (табл. 1).

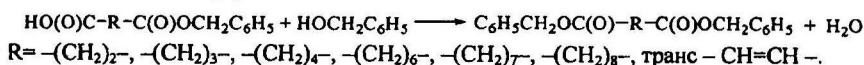
Таблица 1. Изменение кислотных чисел в ходе реакции дикарбоновых кислот с бензиловым спиртом при облучении МВИ. Соотношение (моль) кислота:спирт 1:2,2. Мощность 800 Вт

Кислота	КЧ, мг КОН/г			Степень завершенности реакции после 40 минут воздействия МВИ, %
	Время реакции, мин			
	0	5	40	
Янтарная	341	275	12,7	96,3
Глутаровая	325	261	11,9	96,3
Адипиновая	310	259	11,3	96,4
Пробковая	283	277	9,35	96,7
Азелаиновая	278	246	9,7	96,5
Себадиновая	255	247	9,4	96,3
Фумаровая	388	340	4,6	98,8

Образование сложных эфиров протекает двухстадийно, с образованием на первой стадии кислого эфира:



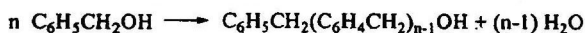
на второй стадии бис-эфира:



В ходе этих превращений нельзя исключить образование побочных продуктов - дибензинового эфира:



и олигомера на основе бензинового спирта (полибензил):



С целью выявления селективности изучаемых превращений было проведено хромато-масс-спектроскопическое исследование состава ряда неочищенных реакционных смесей после проведения реакции этерификации в условиях использования МВИ. Результат исследования показал, что в реакционной массе образуются три соединения (рис. 9), которые были идентифицированы методом масс-спектрометрии электронного удара (рис.10,11,12).

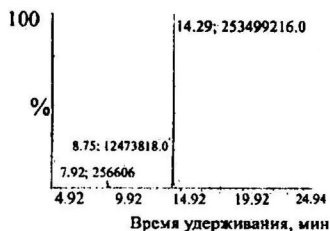


Рис.9. Хроматограмма реакционной смеси, образующейся при взаимодействии янтарной кислоты с бензиловым спиртом. Указаны времена удерживания соединений (первое число) и относительная площадь пика (второе число). Соотношение (моль) кислота:спирт 1:2,2. Мощность 800 Вт. Время 40 минут.

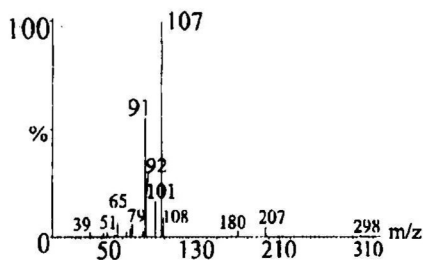


Рис.10. Масс - спектр продукта, образующегося в реакции янтарной кислоты с бензиловым спиртом, со временем удерживания 14,29 мин.

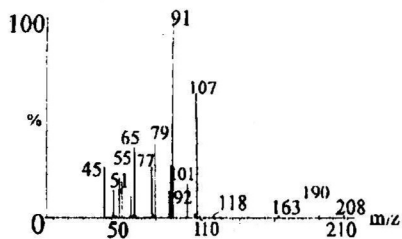


Рис.11. Масс - спектр продукта, образующегося в реакции янтарной кислоты с бензиловым спиртом, со временем удерживания 8,75 мин.

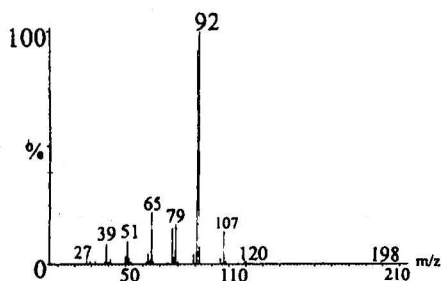


Рис.12. Масс - спектр продукта, образующегося в реакции янтарной кислоты с бензиловым спиртом, со временем удерживания 7,92 мин.

Из полученных данных следует, что основным соединением в реакционной массе является дибензиловый эфир янтарной кислоты (рис. 10). Два других соединения представляют полуэфир и дибензиловый эфир, количество которых составляет 5,06 % от основного вещества. Аналогичная ситуация наблюдается и при взаимодействии бензинового спирта с фумаровой кислотой. Таким образом, взаимодействие дикарбоновых кислот с бензиловым спиртом под действием микроволнового излучения протекает высокоселективно.

В дальнейшем была изучена этерификация дикарбоновых кислот высшими одноатомными спиртами в условиях использования МВИ. Для определения степени конверсии в проводимых опытах определялось содержание карбоксильных групп в реакционных массах (таблица 2). Из таблицы 2, следует, что содержание свободных карбоксильных групп в полученных продуктах низкое, что свидетельствует о практически количественном протекании реакции. Состав образующихся реакционных смесей, изученный методом жидкостной хроматографии, показал, что в ходе превращения образуются лишь сложные бис-эфиры. Полуэфиры, другие возможные побочные продукты, ввиду их незначительного содержания, этим методом не регистрируются. Структура синтезированных продуктов исследовалась методом ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии. В ^1H ЯМР-спектре дидецилового эфира адипиновой кислоты фиксируются пики ДМСО- d_6 , δ , м. д.: 4,06 т (4Н, 2 OCH_2 , J 6,73 Гц), 2,27 т (4Н, 2 CH_2 , J 7,15 Гц), 1,65 м (8Н, 4 CH_2), 1,36 м (28Н, 14 CH_2), 0,95 м (6Н, 2 CH_3). Анализ ^1H ЯМР-спектров других исследованных продуктов взаимодействия, так же свидетельствует об образовании сложных эфиров.

Таблица 2.. Кислотные числа сложных эфиров, полученные при этерификации дикарбоновых кислот высшими одноатомными спиртами при воздействии МВИ. Время реакции 30 минут; мощность 100 Вт.

Продукт	КЧ, мг КОН/г	Степень завершенности реакции, %
Фталевый ангидрид + 2-этилгексанол	7,0	97,3
Адипиновая кислота+2-этилгексанол	15,0	94,2
Янтарная кислота+дециловый спирт	4,3	98,3
Глутаровая кислота+дециловый спирт	9,3	96,0
Адипиновая кислота+дециловый спирт	6,9	96,9
Пробковая кислота+дециловый спирт	11,6	94,6
Азелаиновая кислота+дециловый спирт	13,0	93,8
Себациновая кислота+дециловый спирт	11,5	94,4
Фумаровая кислота+дециловый спирт	5,0	97,9
Себациновая кислота+гептанол-1	12,4	94,9
Себациновая кислота+2-этилгексанол	19,1	91,7

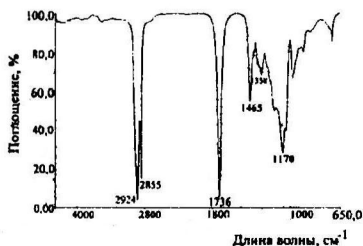


Рис.13. ИК - спектр дидецилового эфира адипиновой кислоты.

На рис. 13 приведен ИК-спектр продукта взаимодействия адипиновой кислоты и децилового спирта. В ИК-спектре продукта (рис. 13) также обнаруживаются полосы поглощения, соответствующие полосам сложного эфира: область 1736 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям карбонильной группы в сложных эфирах, полоса поглощения 1170 см⁻¹, которая относится к колебаниям эфирного фрагмента С-О-С.

Проведенное исследование указывает на то, что этерификация дикарбоновых кислот высшими одноатомными спиртами с использованием МВИ является удобным способом получения их полных эфиров. В условиях МВИ наблюдается более быстрое протекание превращений, что указывает на то, что в этих реакциях проявляется нетермический микроволновой эффект.

Синтез сложных полиэфирдиолов под действием микроволнового излучения

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что дикарбоновые кислоты в условиях применения МВИ могут быть успешно этерифицированы одноатомными спиртами с получением сложных бис-эфиров. В дальнейшем была изучена возможность проведения в условиях применения МВИ реакций поликонденсации дикарбоновых кислот с диолами, которая позволяет получать самые разнообразные продукты - начиная от простых алифатических олигомеров, заканчивая сложными ароматическими и высокоразветвленными системами.

Схема взаимодействия дикарбоновых кислот с диолами может быть отражена уравнением:



Однако механизм процесса этерификации карбоновых кислот спиртами включает ряд промежуточных стадий. При этом различают мономолекулярный A_{AC1} и бимолекулярный – A_{AC2} механизмы этерификации карбоновых кислот. Для определения механизма реакции полиэтерификации было проведено кинетическое изучение этих реакций, на примере взаимодействия адипиновой кислоты с этиленгликолем и 1,4-бутандиолом под действием термического нагрева и воздействия МВИ. Реакции проводились без применения катализатора, при интенсивном механическом перемешивании и подачей в реакционную среду инертного газа – азот. Выделяющаяся вода удалялась из зоны реакции в насадку Дина-Старка. Первоначальная мощность, применяемая для проведения реакции в условиях МВИ, составляла 100 Вт. Был применен периодический режим облучения. После достижения требуемой температуры мощность магнетрона снижалась до уровня, который позволял поддерживать постоянную температуру. На рис. 14-19 приведены кинетические кривые изучаемых реакций и их анаморфозы.

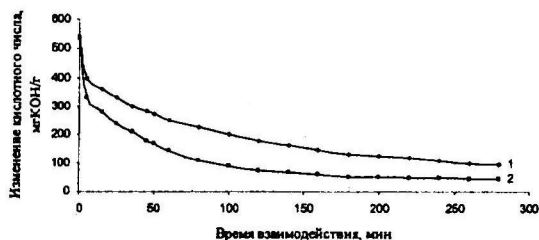


Рис.14 Изменение кислотного числа в реакции взаимодействия адипиновой кислоты с этиленгликолем от времени проведения процесса. 1 –термический нагрев; 2 – облучение МВИ. Соотношение кислота:диол (моль) – 1:1. Температура - 150°C



Рис.15 Анаморфоза кинетической кривой реакции адипиновой кислоты с этиленгликолем при ее описании кинетическим уравнением второго порядка при термическом нагреве. Коэффициент корреляции $R=0,998$.



Рис.16 Анаморфоза кинетической кривой для реакции адипиновой кислоты с этиленгликолем при ее описании кинетическим уравнением второго порядка при микроволновом облучении. Коэффициент корреляции $R=0,997$.

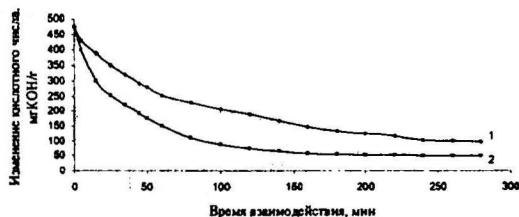


Рис. 17 Изменение кислотного числа в реакции взаимодействия адипиновой кислоты и 1,4-бутандиола в зависимости от продолжительности процесса. 1 – Термический нагрев; 2 – облучение МВИ. Соотношение кислота:диол (моль) – 1:1. Температура - 150°C.



Рис. 18 Анаморфоза кинетической кривой для реакции адипиновой кислоты с 1,4-бутандиолом при ее описании кинетическим уравнением второго порядка при термическом нагреве. Коэффициент корреляции R=0,998.



Рис.19 Анаморфоза кинетической кривой для реакции адипиновой кислоты с 1,4-бутандиолом при ее описании кинетическим уравнением второго порядка при микроволновом облучении. Коэффициент корреляции R=0,997.

Все изученные реакции описываются кинетическими уравнениями второго порядка, что свидетельствует о протекании превращений по механизму A_{AC1} . В таблице 3 приведены величины констант скоростей реакций второго порядка, вычисленные из тангенсов угла наклона приведенных выше анаморфоз.

Таблица 3. Константы скорости реакций второго порядка (k) для реакций адипиновой кислоты с этиленгликолем и 1,4-бутандиолом при термическом нагреве и при воздействии МВИ

Реакционная система	Метод ведения процесса	$k, (г-экв\ COOH/кг \cdot мин) \cdot 10^3$
Адипиновая кислота + этиленгликоль	Термический	1,71
	Микроволновой	5,54
Адипиновая кислота + 1,4-бутандиол	Термический	1,63
	Микроволновой	5,13

Из таблицы 3, следует, что реакции поликонденсации в условиях воздействия на реакционную смесь МВИ по сравнению с термическими условиями протекают быстрее более чем в 3 раза.

В дальнейшем нами был синтезирован широкий круг олигоэфиров, которые характеризовали кислотными и гидроксильными числами, на основе которых вычисляли среднечисленные молекулярные массы (таблица 4.).

Таблица 4. Кислотные числа сложных полиэфирдиолов, полученных при воздействии МВИ. Время реакции 400 минут, мощность 100 Вт.

Кислота	Диол	КЧ, мг КОН/г	Массовая доля гидроксильных групп, %	M _n
Адипиновая	Этиленгликоль	0,66	1,70	2014
	Диэтиленгликоль	0,65	1,40	2446
	1,4 - Бутандиол	0,68	2,07	1644
	1,6 - Гександиол	0,67	3,04	1120
Янтарная	1,6 - Гександиол	0,60	1,80	1840
Глутаровая		0,91	2,20	1515
Адипиновая		0,67	3,04	1120
Пробковая		0,66	3,20	1073
Азелаиновая		0,99	2,10	1610
Себациновая		0,57	2,60	1288

Из приведенных в таблице 4 данных следует, что образующиеся олигоэфиры характеризуются низкими кислотными числами, что указывает на высокую степень завершенности реакций.

Строение синтезированных олигоэфиров устанавливалось методом матричной лазерной десорбционной ионизационной масс-спектрометрии (MALDI TOF масс-спектрометрии) (рис. 20-22).

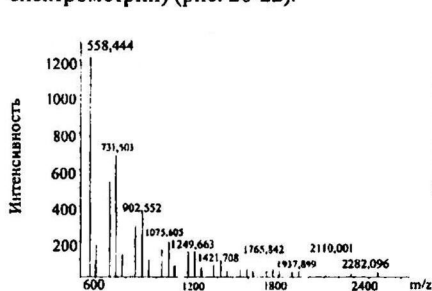


Рис.20. MALDI TOF масс-спектр полиэтиленгликоладипината, полученного под действием микроволнового излучения. Положительная ионизация. Матрица DHB

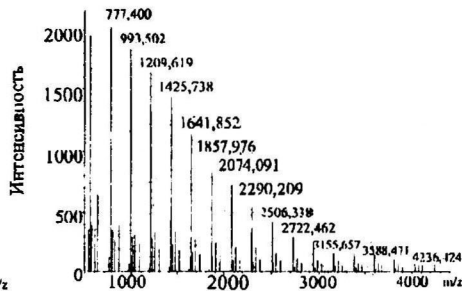


Рис.21. MALDI TOF масс-спектр полидиэтиленгликоладипината, полученного под действием микроволнового излучения. Положительная ионизация. Матрица HCCA — α-циано-3

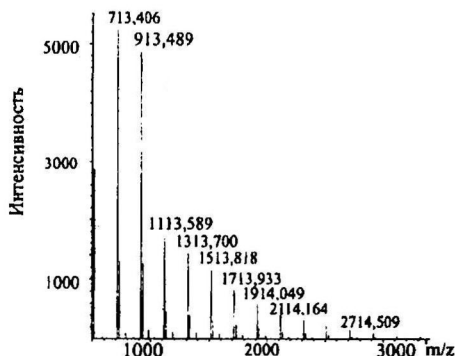


Рис.22. MALDI TOF масс- спектр полибутиленгликольадипината, полученного под действием микроволнового излучения. Положительная ионизация. Матрица НССА – α -циано-3 гидроксикривичная кислота.

Данные MALDI TOF масс-спектры указывают на то, что если в реакциях поликонденсации адипиновой кислоты с 1,4-бутандиолом, диэтиленгликолем преимущественно образуются олигомеры с концевыми спиртовыми группами, то во взаимодействии с этиленгликолем в более существенном количестве образуются олигомеры с одной карбоксильной, и одной спиртовой концевыми группами. Данное явление обусловлено, на наш взгляд, тем, что этиленгликоль в условиях синтеза в значительной степени переходит в газовую фазу. Поэтому в ходе поликонденсации, по всей видимости, происходит изменение соотношения реагентов в жидкой фазе. Это явление в меньшей степени должно быть выражено в случае диэтиленгликоля и 1,4-бутандиола. Эти мономеры имеют более высокие, чем этиленгликоль, температуры кипения.

С целью определения функционального состава получаемых олигоэфиров мы провели ИК-спектроскопические исследования. На рис.23 приведен ИК-спектр полученного нами полиэтиленгликольадипината (ПЭГА). В спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для сложного олигоэфира: полоса в области 1731 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям карбонильной группы в сложнэфирном фрагменте; в области $1300\text{-}1050 \text{ см}^{-1}$ проявляются одна или несколько интенсивных полос, вызванные колебания фрагмента эфирной связи C-O-C. Сопоставление

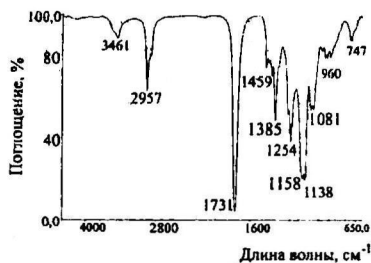


Рис.23. ИК-спектр ПЭГА

данных MALDI TOF масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии указывает на то, что MALDI TOF масс-спектрометрия обладает повышенной чувствительностью при определении соединений, содержащих карбоксильные группы.

Исследование молекулярно-массового распределения образцов ПЭГА, полученных в термических условиях и условиях использования МВИ (мольное соотношение кислота:этиленгликоль-1:1,4) (рис.24) показало, что в первом случае величина ММР равна 1,72, а во втором – 1,76.

Из приведенных данных следует, что величины ММР для образцов олигоэфиров, полученных в разных условиях, практически совпадают. Приведенные данные указывают на то, что использование МВИ в реакциях получения сложных олигоэфиров позволяет резко сократить время их получения. Важным является то, что достижение этого эффекта не требует применения каких-либо катализаторов.

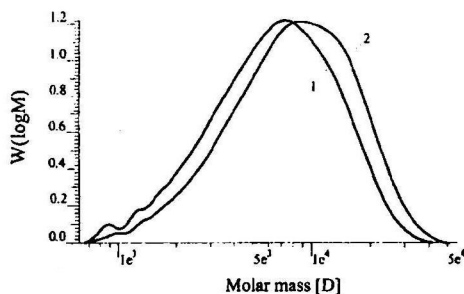


Рис.24. Кривая дифференциального ММР полибутиленглицероадипата: 1 – промышленный образец, синтезированный термическим методом; 2 – синтезированный под действием микроволнового излучения.

Полученные в термических условиях, и при применении МВИ олигоэфир практически не отличаются друг от друга.

Дальнейшие наши работы были направлены на выяснение того, различаются ли свойства полиуретанов, синтезированных на основе сложных олигоэфиров, полученных термическим способом, и в условиях использования МВИ.

Сопоставление свойств полиуретанов, полученных с использованием образцов полибутиленглицероадипата, синтезированных в термических условиях, и условиях применения МВИ

Для экспериментов были использованы образцы ПЭГА полученные термическим методом (использовался промышленный олигоэфир производства ОАО "Казанский завод СК"), и в условиях применения МВИ (мольное соотношение кислота:этиленгликоль-1:1,4), которые имели одинаковое содержание спиртовых групп (1,74% масс.). Предполимеры получали взаимодействием ПЭГА с 2,4-толуилendiизоцианатом (мольное соотношение ОН:NCO-1:2) (рис. 25). Характер кинетических кривых сходен. Время выхода на постоянное значение содержания изоцианатных групп для обоих образцов совпадает.

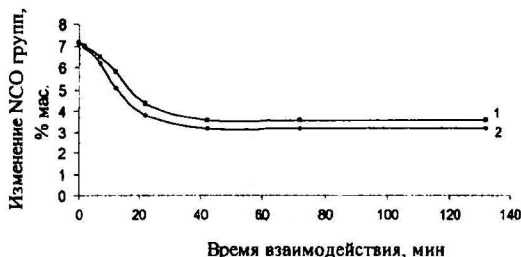


Рис.25. Кинетические кривые исчезновения NCO-групп в процессе взаимодействия ПЭГА с 2,4-ТДИ: 1 – образец, синтезированный под действием МВИ; 2 – образец, синтезированный под действием термического нагрева.

На основе синтезированных предполимеров были получены образцы каучука СКУ-6. В

таблице 5 приведено сравнение физико-механических свойств образцов каучука СКУ-6, синтезированных с использованием полибутиленглицероадипата, полученного в термических условиях, и в условиях применения МВИ.

Полученные данные указывают на то, что способ получения олигоэфира не влияет на физико-механические показатели получаемых на их основе полиуретанов. Все показатели полиуретанов, полученных на основе ПЭГА,

спиртами. Экспериментально данное явление должно наблюдаться как нетермический эффект воздействия МВИ на обсуждаемые реакции.

Выводы

1. Показано, что этерификация дикарбоновых кислот одно- и двухатомными спиртами в отсутствие катализаторов под действием микроволнового излучения приводит к получению сложных эфиров с более высоким выходом, конверсия реакций составляет более 95 %, селективность близка к 100 %, за меньшее время по сравнению с термическими реакциями.
2. Обнаружено, что спирты способны поглощать энергию микроволнового излучения. Дикарбоновые кислоты остаются инертными по отношению к микроволновому излучению.
3. Воздействие микроволнового поля не приводит к изменению химических структур дикарбоновых кислот, одно- и двухатомных спиртов. Ангидридный путь этерификации карбоновых кислот спиртами в условиях воздействия микроволнового излучения не реализуется.
4. Показано, что при равных температурах реакционных смесей, при равных начальных концентрациях реагентов реакции этерификации дикарбоновых кислот в условиях микроволнового облучения характеризуются большими константами скоростей $(5,13 - 5,54) \cdot 10^3$, чем в термических условиях $(1,63 - 1,71) \cdot 10^3$, т.е. в реакциях этерификации проявляется нетермический эффект микроволнового облучения.
5. Микроволновое излучение в реакциях этерификации не стимулирует протекание побочных реакций.
6. Метод синтеза олигоэфиров путем полиэтерификации дикарбоновых кислот диолами (термический или с использованием микроволнового излучения) не влияет на свойства получаемых из них полиуретанов.
7. Как в термических условиях, так и при микроволновом облучении реакции этерификации дикарбоновых кислот протекают по одному и тому же механизму – A_{AC1} .
7. Высказано предположение о природе наблюдаемого нетермического эффекта микроволнового излучения в реакциях этерификации карбоновых кислот.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

Статьи опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. Аверьянов, Д.Н. Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот с бензиловым спиртом под действием микроволнового излучения / Д.Н. Аверьянов, А.В. Батракова, Я.Д. Самуилов, Р.Р. Спиридонова, А.М. Кочнев, С.С. Галибеев, О.И. Гнездилов // Журн. общ. химии. – 2008. – Т. 78. – Вып. 10. – С. 1684 – 1688.

2. Аверьянов, Д.Н. Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот с различными спиртами под действием микроволнового излучения / Д.Н. Аверьянов, А.В. Батракова, Я.Д. Самуилов, Р.Р. Спиридонова, А.М. Кочнев, С.С. Галибеев, О.И. Гнездилов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2008. – № 6. – Ч.1. – С. 119 – 124.

Тезисы докладов научных конференций

1. Аверьянов, Д.Н. Синтез сложных полиэфиров / Д.Н. Аверьянов, А.В. Батракова, Р.Р. Спиридонова, Я.Д. Самуилов, А.М. Кочнев // Тезисы докладов региональной научно-практической конференции «Современные проблемы химии и защиты окружающей среды». – Чебоксары. – 2007. – С. 34.
2. Аверьянов, Д.Н. Синтез сложных полиэфиров на основе адипиновой кислоты с этиленгликолем под действием микроволнового излучения / Д.Н. Аверьянов, А.В. Батракова, Д.О. Гнездилов, Я.Д. Самуилов, Р.Р. Спиридонова, А.М. Кочнев // Материалы XV Международн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ – 2008». – Москва. – 2008. – С.97.
3. Аверьянов, Д.Н. Синтез сложных полиэфирдиолов на основе ряда дикарбоновых кислот с различными спиртами под действием микроволнового излучения / Д.Н. Аверьянов, А.В. Батракова, Я.Д. Самуилов, Р.Р. Спиридонова, А.М. Кочнев // Тезисы докладов 12-ой международн. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения». – Казань. – 2008. – С.172.
4. Аверьянов, Д.Н. Синтез сложных полиэфиров адипиновой кислоты с этиленгликолем под действием микроволнового излучения / Д.Н. Аверьянов, А.В. Батракова, Д.О. Гнездилов, Я.Д. Самуилов, Р.Р. Спиридонова, А.М. Кочнев // Тезисы докладов IV Санкт-Петербургской конф. молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (с международным участием). – Санкт-Петербург. – 2008. – С.53.
5. Аверьянов, Д.Н. Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот с бензиловым спиртом под действием микроволнового излучения / Д.Н. Аверьянов, А.В. Батракова, Д.О. Гнездилов, Я.Д. Самуилов, Р.Р. Спиридонова, А.М. Кочнев // Материалы конкурса на лучшую работу студентов и аспирантов VIII Республиканской школы студентов и аспирантов «Жить в XXI веке». – Казань. – 2008. – С.116 – 118.
6. Аверьянов, Д.Н. Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот с различными спиртами под действием микроволнового излучения / Д.Н. Аверьянов, А.В. Батракова, Я.Д. Самуилов, Р.Р. Спиридонова, А.М. Кочнев, С.С. Галибеев, О.И. Гнездилов // Труды 51-я научной конф. Московского физико-технического института – Всероссийская молодёжная научная конференция с международным участием «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук». Аэрофизика и космические исследования. – Москва – Долгопрудный. – 2008. – Т.1. – Ч.III. – С. 90 – 91.

7. Аверьянов, Д.Н. Синтез олигоэфиров для полиуретановых композиций на основе ряда дикарбоновых кислот под действием микроволнового излучения / Д.Н. Аверьянов, А.В. Батракова, Я.Д. Самуилов, Р.Р. Спиридонова, А.М. Кочнев, О.И. Гнездилов // Материалы XVI Международн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ – 2009». Высокмолекулярные соединения – Москва. – 2009. – С. 2.

Соискатель



Д.Н. Аверьянов

Заказ № 159

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория Казанского
государственного технологического
университета

420015, г. Казань,
ул. К.Маркса, 68